

液中 AFM を用いた脂肪酸添加剤吸着ドメインの画像化

AFM imaging of fatty acid additive adsorption domains in liquids

神戸大(学) *坂田 秋津 神戸大, 島津テクノ(正) 森口 志穂 神戸大, 分子研(正) 大西 洋

Akitsu Sakata, Shiho Moriguchi***, Hiroshi Onishi****

*Kobe University, **Shimadzu Techno-Research Incorporated, ***Institute for Molecular Science

1. 研究の背景と目的

潤滑油に含まれる油性添加剤は摺動固体の表面に吸着して分子膜を形成し、固体-固体間の直接接触を防いで摩擦低減と摩耗防止に寄与する。潤滑油-固体界面に吸着した添加剤膜の構造と物性を分子論的に理解することで、摩擦係数の先見予測と合理設計に貢献したい。このような意図のもとで、発表者らはこれまでにリン酸エステル添加剤¹または脂肪酸添加剤(パルミチン酸)²の吸着に伴うナノ力学応答の変化と摩擦係数低減との関連を報告した。本研究では、ヘキサデカンに溶解したパルミチン酸添加剤が、原子スケールで平坦な酸化チタン結晶の表面に吸着してドメイン状(島状)の単分子膜を形成する過程を原子間力顕微鏡(AFM)を用いて油中で観察した。脂肪酸添加剤が金属酸化物表面に吸着するしくみの理解が目的である。

2. 実験方法

ルチル型酸化チタン(TiO_2)単結晶を(110)結晶面を露出するように切断研磨して800℃で大気中焼成した。パルミチン酸($\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$)をヘキサデカン($\text{C}_{16}\text{H}_{34}$)に加えた溶液(濃度1000 ppm)をモデル潤滑油とした。液中に生成するかもしれないパルミチン酸ミセルを粉砕するために、溶液を超音波洗浄機にかけたうえで、焼成した酸化チタン基板を浸漬した。原子間力顕微鏡(島津製作所, SPM-8100FM 相当機)を20℃に設定した恒温槽に設置し、ばね定数0.03 N m⁻¹の板バネ(カンチレバー)先端にシリコン探針(先端曲率半径<8 nm)を接合したAFMプローブ(MikroMasch, HQ:CSC38/Al BS)を装着して、酸化チタン基板の表面形状をモデル潤滑油に浸漬した状態でコンタクトモードで計測した。

3. 結果と考察

モデル潤滑油に浸漬した酸化チタン結晶のAFM形状像をFig.1aに示す。探針で走査した範囲は1 μm×1 μmである。横幅300 nm程度のテラスが階段状に連なるステップ-テラス構造が観察された。階段部分の段差(ステップ高さ)は0.3 nmで、酸化チタンの結晶構造から想定される段差³⁾と一致した。テラス上にはドメイン状の吸着物(周囲のテラスより明るい色で表示)が多数存在した。吸着ドメインの高さはいずれも1.5 nmで、パルミチン酸の分子長(分子両末端の炭素原子間距離:1.9 nm)と近い値であった。パルミチン酸が酸化チタン表面に解離吸着し、炭化水素鎖($\text{C}_{15}\text{H}_{31}$)を表面垂直方向に伸ばして、ドメイン状の単分子膜を作ったと解釈した。Fig.1aの画像を計測したとき、AFM探針を酸化チタン結晶に押しつける力は20-60 nNであったことがAFM装置の操作条件から推定できる。探針先端の面積を50 nm²と仮定すると、押しつけ圧力はおおよそ1 GPaとなる。

表面形状の変化を連続観察するために、同一範囲を繰り返し走査すると、吸着ドメインの数と被覆面積が増大し、10回目の走査では走査範囲のほぼ全面を覆うにいった(Fig. 1b)。10回目走査の直後に、走査範囲を2 μm×2 μmに広げて観察した形状像をFig. 1cに示す。走査を繰り返した領域のみにパルミチン酸が吸着していたことから、AFM探針を摺動するという外部刺激が、パルミチン酸の解離吸着を誘発したと

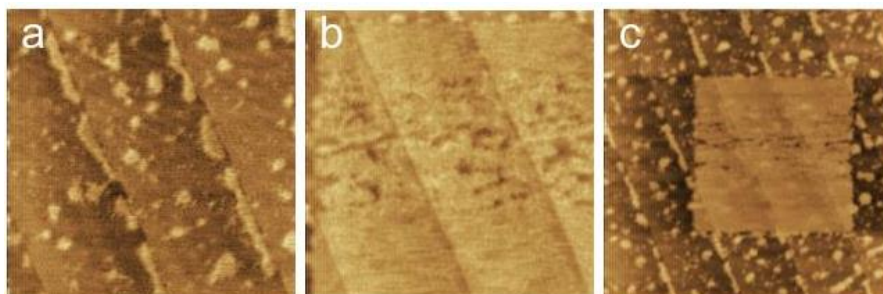


Fig. 1 Topographic images of a (110)-oriented TiO_2 wafer immersed in the model lubricant. A 1-μm square image obtained in the initial scan is shown in panel a. The 1-μm square region was then repeatedly scanned and the image obtained in the 10th scan is shown in panel b. Panel c presents a 2-μm square image acquired following the scan that yielded the image in panel b.

がわかる。短鎖脂肪酸 (HCOOH , CH_3COOH など) の蒸気を酸化チタン (110) 結晶面に吹き付けると、自発的に解離吸着して単分子膜を形成する⁴⁾。ヘキサデカンに溶解したパルミチン酸を解離吸着させるために、力学的な外部刺激が必要な理由をさらに検討した。

焼成したあと室温まで放冷した酸化チタン結晶を 70℃ に加熱して、室温のモデル潤滑油に浸漬して測定した AFM 形状像 (走査 1 回目) を Fig. 2 に示す。Fig. 1b に示した画像と同様に、酸化チタンの結晶構造に由来するステップ-テラス構造が認められる。テラス上には円形の凹み (周囲より暗い色で表示) が散在していた。凹みの深さは 1.5 nm で、Fig. 1b で計測した吸着ドメインの高さと同じであったことから、AFM 探針で走査するより前に結晶表面がパルミチン酸単分子層ですでに覆われており、単分子膜が覆っていない部分が Fig. 2b で凹みとして観察されたと解釈できる。この解釈が正しければ、パルミチン酸の解離吸着は摺動による外部刺激だけでなく、モデル潤滑油と結晶の界面を加熱することでも誘発される。

これらの実験結果を説明するために、界面近傍に存在する潤滑油の分子配向がパルミチン酸の解離吸着に影響するという仮説を提案する。ヘキサデカン液体が原子スケールで平坦な固体に接すると、個々のヘキサデカン分子は直鎖状の構造をとり、分子軸を表面平行に向けて積層する⁵⁾。ヘキサデカンに低濃度で溶解したパルミチン酸も直鎖状構造をとって、分子軸を表面平行に向けることが予想される (Fig. 3 左)。一方、酸化チタン表面に解離吸着したパルミチン酸分子は、分子軸を表面垂直に立てた構造をとる (Fig. 3 右)。カルボキシル基 ($-\text{COOH}$) を構成する 2 個の酸素原子をチタン原子と結合して吸着するからである。潤滑油中に分散したパルミチン酸の分子軸は表面平行であり、吸着後には表面垂直である。摺動による外部刺激または潤滑油分子の熱運動は、界面近傍のヘキサデカン積層構造を攪乱して、パルミチン酸の分子軸回転を容易にする可能性がある。

この仮説の可否を議論するための計測を現在おこなっている。講演ではそれらの結果を報告し、脂肪酸添加剤の吸着をコントロールする要因について議論したい。本研究は科学研究費基盤研究 (S) No. 23H05448 の支援のもとで実施している。

文献など

- 1) S. Moriguchi et al., ACS Omega 4, 17539 (2019); 森口志穂ほか, トライボロジスト 64, 648 (2019).
- 2) 坂田秋津・森口志穂・大西洋, トライボロジー会議 2024 春, 講演番号 A30.
- 3) U. Diebold, Surf. Sci. Rept. 48, 53 (2003); 大西洋, 触媒 45, 603 (2003).
- 4) H. Onishi and Y. Iwasawa, Chem. Phys. Lett. 226, 111 (1994); 大西洋, 表面科学 17, 188 (1996).
- 5) T. Hirayama et al., Langmuir 33, 10492 (2017); 浅川雅・岡嶋孝治・大西洋: 走査型プローブ顕微鏡, 共立出版 (2017) p. 80.

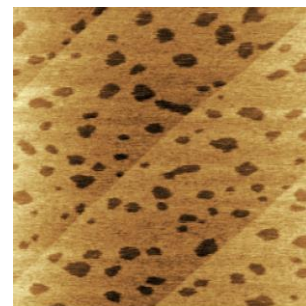


Fig. 2 A topographic image of a (110)-oriented TiO_2 wafer heated at 70 °C and immersed in the model lubricant kept at RT. Image size: 1 μm square.

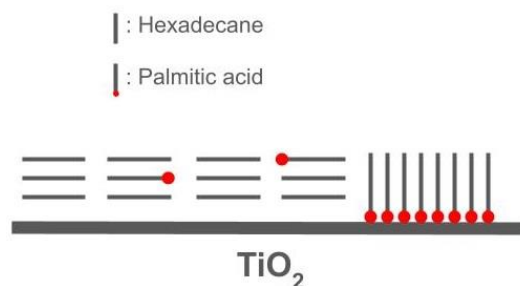


Fig. 3 Palmitic acid molecules dissolved in the lubricant or adsorbed on the surface. Hydrocarbon chains of hexadecane and palmitic acids are represented with bars. The COOH terminals of palmitic acid are marked with colored circles.